 工程应用型高分子材料与工程专业系列教材
高等学校“十二五”规划教材

GAOFENZI
CAILIAO JIAGONG
GONGCHENG

高分子材料加工工程

■ 杨明山 赵明 编



化学工业出版社

工程应用型高分子材料与工程专业系列教材

高等学校“十二五”规划教材

高分子材料加工工程

杨明山 赵 明 编



化学工业出版社

·北京·

本书论述了高分子材料的加工原理与工艺及其应用,采用循序渐进的手法让读者理解高分子材料加工的原理和工艺,利用大量的图片和实际应用例子来加深读者对高分子材料成型加工与应用的理 解。本书首先从第1章“高分子材料加工基础”入手,讲述了高分子材料加工利用的原理,使读者对高分子材料加工的基本知识有一个简要而系统的了解。然后对聚合物混合与混炼的原理和设备、工艺进行了较为详细的论述(第2章),使读者在了解基本知识和原理后进入实用性很强的后序章节。第3章到第7章按塑料加工种类对目前在国民经济各行业大量应用的塑料加工方法进行了详细的论述,同时加入了大量的图片,使读者阅读后马上能理解并在实际中应用。第8章详细阐述了橡胶的加工原理,结合具体橡胶制品,深入讲述了橡胶的加工与应用。第9章简明扼要地讲述了合成纤维的成型加工与应用,特别是引入了静电纺丝等纤维成型加工新技术与新方法。本书的最大特点是系统性强、实用性强、简洁明了,总结了作者20多年的聚合物加工经验,使用大量的图片来使读者理解高分子材料加工原理和工艺,提高了读者的阅读效率和阅读兴趣,特别适合应用型大学高分子材料与工程专业学生与教师使用,同时也适用于塑料、橡胶、纤维等高分子材料制品加工生产工厂的工程技术人员以及管理人员使用,也适用于家电、汽车、电子、通信等行业的工程技术、设计人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

高分子材料加工工程/杨明山,赵明编. —北京:化学工业出版社,2013.4

工程应用型高分子材料与工程专业系列教材

高等学校“十二五”规划教材

ISBN 978-7-122-16485-8

I. ①高… II. ①杨…②赵… III. ①高分子材料-加工-高等学校-教材 IV. ①TB324

中国版本图书馆CIP数据核字(2013)第025764号

责任编辑:杨菁

文字编辑:李玥

责任校对:吴静

装帧设计:史利平

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印装:三河市延风印装厂

787mm×1092mm 1/16 印张23 字数603千字 2013年7月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:48.00元

版权所有 违者必究

前 言

塑料、橡胶、纤维是高分子材料的三大种类，2010 年全球高分子材料的消耗量达到 3.3 亿吨以上，其中，世界塑料总产量约 2.5 亿吨，约占 75%；纤维约 5582 万吨，约占 17%；橡胶约 2200 万吨，约占 7%，2010 年我国塑料制品总产量达到 5800 万吨，合成纤维达到 3000 万吨，橡胶材料达到 588 万吨，已广泛应用于工业、农业、国防军事等国民经济各行业等各个领域，并起着重要的作用，已是社会发展、人民生活、科技创新必不可少的基础材料。同时高分子材料及其复合材料是新材料的重要和主要的内容，是国家大力倡导发展的新能源、节能环保、新能源汽车等 7 大新兴战略性新兴产业的重要支撑材料，得到了各界广泛的研究和重视。

凡材料总要成型加工成制品才能体现其价值，因此高分子材料的成型加工工艺就是高分子材料应用而为人类和社会创造价值的必不可少的技术手段和工艺过程，所以掌握高分子材料成型加工原理与技术具有重要的意义和价值，是高分子材料与工程专业的核心主干课程，具有重要的地位。

本书全面论述了高分子材料的加工原理与工艺及其应用，采用循序渐进的手法让读者理解高分子材料加工的原理和工艺，利用大量的图片和实际应用例子来加深读者对高分子材料成型加工与应用的理解。本书首先从第 1 章“高分子材料加工基础”入手，讲述了高分子材料加工利用的原理，使读者对高分子材料加工的基本知识有一个简要而系统的了解。然后对聚合物混合与混炼的原理和设备、工艺进行了较为详细的论述（第 2 章），使读者在了解基本知识和原理后进入实用性很强的下列章节。第 3 章到第 7 章按塑料加工种类对目前在国民经济各行业大量应用的塑料加工方法进行了详细的论述，同时加入了大量的图片，使读者阅读后马上能理解并在实际中应用。第 8 章详细阐述了橡胶的加工原理，结合具体橡胶制品，深入讲述了橡胶的加工与应用。第 9 章简明扼要地讲述了合成纤维的成型加工与应用，特别是引入了静电纺丝等纤维成型加工新技术与新方法。本书的最大特点是系统性强、实用性强、简洁明了，总结了作者 20 多年的聚合物加工经验，使用大量的图片来使读者理解高分子材料加工原理和工艺，提高了读者阅读效率和阅读兴趣，特别适合应用型大学高分子材料与工程专业学生与教师使用，同时也适用于塑料、橡胶、纤维等高分子材料制品加工生产工厂的工程技术人员以及管理人员使用，也适用家电、汽车、电子、通信等行业的工程技术、设计人员参考。

本书作者在 20 多年的实践中，积累了丰富的经验，许多成果已经产业化，并在家电、汽车、电子、通信等行业实际应用，收到了很好的经济和社会效益。

本书第 1、2、3、6 章由北京石油化工学院杨明山教授编写，第 4、5、7、8、9 章由北京石油化工学院赵明博士编写，全书由杨明山教授审阅定稿。

在本书的编著过程中，作者的学生孙效雷、颜宇宏、刘冰、杨金娟、栗晓杰等给予了资料查阅、整理等帮助，在此表示感谢。由于作者学识有限，书中可能有不妥之处，敬请同仁批评指正！

杨明山 2012 年 10 月于北京

目 录

第 1 章 高分子材料加工基础	1
1.1 材料四要素	1
1.2 高分子材料的分类	1
1.3 高分子材料的热-机械曲线和转变.....	3
1.3.1 热-机械曲线	3
1.3.2 三个状态与两个转变	3
1.3.3 几个特征温度与成型及使用的 关系	4
1.3.4 聚合物的黏流温度及其影响 因素	4
1.4 聚合物的加工性	5
1.4.1 聚合物加工流程	5
1.4.2 聚合物的可挤压性	5
1.4.3 聚合物的可模塑性	5
1.4.4 聚合物的可纺性	6
1.4.5 聚合物的可延性	6
1.5 成型方法与温度的对应关系.....	7
1.6 聚合物加工的流变学基础	7
1.6.1 流变学的定义	7
1.6.2 流变学研究对象	8
1.6.3 高分子液体流变学脉络图.....	8
1.7 聚合物熔体流动现象及特点.....	9
1.7.1 高黏度和剪切变稀	9
1.7.2 韦森堡效应	10
1.7.3 挤出胀大现象	10
1.7.4 无管虹吸、拉伸流动和可纺性 ..	10
1.7.5 熔体破裂	11
1.7.6 孔压误差和弯流误差	12
1.7.7 次级流动	13
1.7.8 湍流减阻效应、触变性和震 凝性	13
1.8 聚合物熔体流动曲线	13
1.9 幂律方程	14
1.10 高分子熔体“剪切变稀”变化机理 ..	15
1.10.1 构象改变机理	15
1.10.2 类橡胶液体理论	16
1.11 高分子熔体黏度影响因素	16
1.11.1 温度	17
1.11.2 剪切速率和剪切应力的影响	18
1.11.3 分子量及其分布、支链的 影响	19
1.11.4 讨论分子结构参数对流变性影响的 意义	21
1.12 塑料在加工过程中的物理与化学 变化	21
1.12.1 加工过程中的结晶	22
1.12.2 塑料加工过程中的取向	24
1.12.3 塑料在加工过程中的降解与 交联	27
1.13 塑料熔体在管道中的流动	31
1.13.1 基本概念	31
1.13.2 聚合物液体在圆管中的流动	32
1.13.3 塑料的拉伸流动	35
1.14 塑料加工过程中的传热与加热	37
1.14.1 塑料的热扩散系数	37
1.14.2 塑料的传热	38
1.14.3 塑料的加热方式	39
参考文献	39
第 2 章 聚合物混合与混炼工艺与设备	40
2.1 混合与混炼的基本概念	40
2.1.1 分布混合与分散混合	40
2.1.2 混合三要素	40
2.2 聚合物混合通用设备	41
2.2.1 初混设备	41
2.2.2 间歇式熔融混合设备	44
2.3 混炼型单螺杆挤出机	47
2.3.1 单螺杆挤出机的螺杆结构	47
2.3.2 分离型螺杆	48
2.3.3 屏障型螺杆	49
2.3.4 销钉型螺杆	49
2.3.5 波状螺杆	50

2.3.6 组合型螺杆	51	2.7 连续转子 (FCM) 混炼机	63
2.4 混炼型双螺杆挤出机	51	2.8 塑料混合混炼工艺流程	64
2.4.1 结构	51	2.8.1 常用工艺流程	64
2.4.2 分类	52	2.8.2 切粒方法的选择	64
2.4.3 啮合同向旋转双螺杆挤出机输送 机理	53	2.8.3 螺杆元件的组合	66
2.4.4 双螺杆挤出机的主要技术参数 ..	53	2.8.4 利用双螺杆混炼挤出机进行塑料 改性	68
2.4.5 啮合同向旋转双螺杆挤出机的挤出 过程	53	2.8.5 玻璃纤维增强塑料制备工艺 流程	75
2.4.6 螺杆元件	54	2.8.6 双螺杆挤出机填充改性工艺 流程	77
2.4.7 啮合同向平行双螺杆挤出机的料筒 结构	57	2.8.7 聚合物共混工艺流程	79
2.5 往复式单螺杆混炼挤出机	58	2.8.8 双螺杆挤出机和单螺杆挤出机组成的 双阶挤出机组	81
2.5.1 工作原理	58	2.9 塑料混合与混炼 (塑料改性) 的工厂 设计	82
2.5.2 结构	60	参考文献	86
2.5.3 性能特点	62		
2.5.4 应用	62		
2.6 行星式挤出机	62		
第3章 塑料的挤出成型	87		
3.1 概述	87	3.4.3 熔体输送理论	97
3.2 单螺杆挤出机的基本结构	88	3.5 挤出机的工作状态	99
3.2.1 加料系统	88	3.6 几种塑料制品挤出工艺	99
3.2.2 料筒	89	3.6.1 塑料管材的挤出成型	100
3.2.3 螺杆	89	3.6.2 塑料薄膜的挤出成型	103
3.2.4 传动装置、加热与冷却系统	92	3.6.3 塑料板片材的挤出成型	113
3.3 机头与口模	95	3.6.4 电线电缆的挤出包覆成型	114
3.4 挤出成型原理	96	3.6.5 塑料单丝的挤出成型	116
3.4.1 固体输送理论	96	3.6.6 塑料异型材的挤出成型	119
3.4.2 熔融理论	97	参考文献	127
第4章 塑料注射成型	128		
4.1 注射机分类、结构及工作过程	128	4.4.2 保压过程	146
4.1.1 注射机的分类	128	4.4.3 冷却定型	147
4.1.2 注射机的结构	132	4.4.4 顶出脱模	149
4.1.3 注射机工作过程	133	4.5 注射成型工艺流程及工艺条件的 选择	149
4.2 注射成型模具	133	4.5.1 生产前的准备	149
4.2.1 注射模的结构组成	133	4.5.2 注射成型工艺过程	150
4.2.2 注射模具的分类	136	4.6 注射制品缺陷分析	151
4.3 熔融塑化、输送原理	142	4.7 热固性塑料注射成型原理和工艺	155
4.3.1 柱塞式熔融塑化、输送原理	143	4.7.1 热固性塑料注射成型原理	156
4.3.2 螺杆式熔融塑化、输送原理	143	4.7.2 热固性塑料注射成型工艺	157
4.4 塑料注射成型过程	145	4.7.3 热固性塑料成型设备	157
4.4.1 注射充模	145		

4.8 反应注射原理和工艺	158	4.9.2 气体辅助注射成型方法	163
4.9 气体辅助注射原理和工艺	160	参考文献	167
4.9.1 气体辅助注射成型概述	160		
第5章 塑料热成型和压延成型	168		
5.1 塑料热成型	168	5.2.1 压延设备分类及结构	179
5.1.1 塑料热成型原理	168	5.2.2 压延设备的分类	179
5.1.2 塑料热成型基本方法	168	5.2.3 压延机的构造	180
5.1.3 塑料热成型设备与模具	173	5.2.4 压延成型原理	182
5.1.4 塑料热成型工艺流程及工艺 条件	174	5.2.5 压延成型工艺	184
5.2 塑料压延成型	179	5.2.6 影响压延成型质量因素	186
		参考文献	189
第6章 压制及传递模塑成型	190		
6.1 热固性塑料的模压成型	190	6.4.3 模压时间	202
6.1.1 压制成型原理	190	6.5 压缩模设计实例和结构图例	203
6.1.2 压制成型工艺过程	191	6.5.1 模塑工艺规程	203
6.1.3 热固性模塑料的成型工艺 性能	192	6.5.2 压缩模的设计	204
6.2 模压成型设备和模具	193	6.6 复合材料压制成型	206
6.2.1 压机	193	6.6.1 层压成型	206
6.2.2 模具	194	6.6.2 模压成型	209
6.3 模压成型工艺	197	6.6.3 手糊成型	210
6.3.1 原料准备	197	6.7 热固性塑料传递模塑成型	213
6.3.2 预热	199	6.7.1 注压成型原理	213
6.3.3 模压成型	199	6.7.2 注压成型的形式	214
6.4 模压成型工艺条件及控制	200	6.7.3 注压成型用原材料	216
6.4.1 模压压力	201	6.7.4 注压成型工艺	220
6.4.2 模压温度	201	6.7.5 注压成型设备和模具	222
		参考文献	224
第7章 塑料中空吹塑、泡沫塑料成型及浇铸、搪塑等成型	225		
7.1 塑料中空吹塑	225	7.2.3 典型制品的泡沫塑料成型 工艺	248
7.1.1 中空吹塑成型原理、设备与 模具	225	7.3 塑料注塑成型	258
7.1.2 中空吹塑成型工艺过程及条件 控制	234	7.3.1 静态浇注成型	259
7.2 泡沫塑料成型	245	7.3.2 离心浇注成型	261
7.2.1 泡沫塑料成型原理	245	7.3.3 搪塑成型	261
7.2.2 泡沫塑料成型方法	246	7.3.4 滚塑成型	263
		参考文献	268
第8章 橡胶成型加工工艺	269		
8.1 概述	269	8.3.1 硫化的基本概念	278
8.2 橡胶原材料(生胶)	270	8.3.2 橡胶的硫化反应和硫化历程	279
8.2.1 天然橡胶	270	8.3.3 橡胶硫化剂	282
8.2.2 合成橡胶	272	8.3.4 促进剂	286
8.3 橡胶的硫化	278	8.3.5 硫化活性剂	293

8.3.6 防焦剂	295	8.7.1 塑炼	302
8.4 橡胶的补强	296	8.7.2 混炼	305
8.4.1 补强及填充的意义	296	8.7.3 硫化工艺	309
8.4.2 补强剂	296	8.8 橡胶配方设计	314
8.5 橡胶的老化与防老化	300	8.8.1 配方设计的内容	315
8.5.1 橡胶的老化	300	8.8.2 配方设计的原则	315
8.5.2 橡胶老化的防护	301	8.8.3 橡胶配方	316
8.6 橡胶的增塑软化	301	参考文献	320
8.7 橡胶的加工工艺	302		
第9章 纤维成型工艺	321		
9.1 纤维的分类与发展	321	9.3.2 阻燃纤维	341
9.1.1 纤维的分类	321	9.3.3 防辐射纤维	343
9.1.2 化学纤维的发展概况	321	9.3.4 抗静电纤维	344
9.1.3 化学纤维的基本概念	324	9.3.5 组织工程用纤维	345
9.1.4 成纤高聚物的基本特性	326	9.4 高性能纤维	346
9.2 化学纤维主要成型工艺	327	9.4.1 碳纤维	346
9.2.1 熔体纺丝	327	9.4.2 芳香族聚酯纤维	349
9.2.2 溶液纺丝	333	9.4.3 芳香族聚酰胺纤维	350
9.2.3 静电纺丝	334	9.4.4 芳香族杂环类纤维	354
9.3 功能纤维	337	9.4.5 高强高模纤维	357
9.3.1 膜分离用中空纤维	338	参考文献	359

第 1 章 高分子材料加工基础

1.1 材料四要素

材料是一个国家科学技术水平、经济发展水平和人民生活水平的重要标志，也是一个时代的重要标志。纵观人类社会，可以毫不夸张地说，人类社会的发展史也是一部材料的发展史，材料与人类的发展和进步息息相关，材料的每一次重大发现及其大量制造和使用，推动着人类社会向更新更高的阶段发展。几百万年来，人类已经经历了石器时代、青铜器时代、铁器时代，以水泥、玻璃、塑料、橡胶等为代表的非金属材料时代，21 世纪将以复合材料和功能材料为特色。

习惯上，人们将材料分为金属材料、无机非金属材料 and 有机高分子材料（通常称为高分子材料）三大类。但从本质上看，无论哪一种材料都包含四个要素，即材料的合成（加工）、材料的结构（成分）、材料的性质和材料的使用性能。这四个要素是相互关联、相互制约的，如图 1-1 所示。

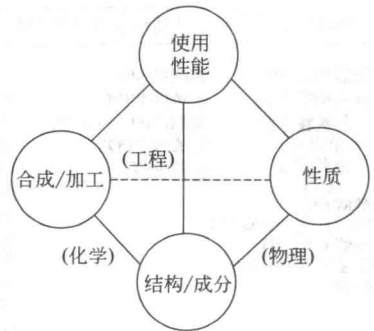


图 1-1 材料四要素的关系

作为材料，必须具备如下特点：①一定的组成；②可加工性；③形状保持性；④使用性能；⑤经济性；⑥再生性。因此可以说：①材料的性质与现象是新材料创造、发展及生产过程中，人们最关注的问题；②材料的结构与成分决定了它的性质和使用性能，也影响着它的加工性能，而为了实现某种性质和使用性能，又提出了材料结构与成分的可设计性；③材料的结构与成分受材料合成和加工所制约；④为完成某一特定使用目的而制造的材料（制品），必须是最经济的，并符合社会的规范和具有可持续发展性。

1.2 高分子材料的分类

高分子材料是一门古老而年轻的学科。古老，指的是使用方面，从远古时期开始，人类就已经学会使用天然高分子材料，如存在于自然界的树脂、橡胶、皮毛、蚕丝、棉花、纤维素、木材等等；年轻，指的是从科学和工程的意义上研究高分子材料，从半合成和合成高分子材料出现之后，才不过一个半世纪。

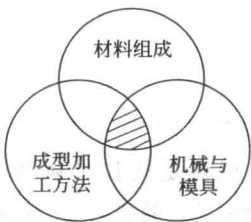


图 1-2 制造高分子材料的三个关键因素的关系

高分子材料是一定配合的高分子化合物（由主要成分树脂或橡胶和次要成分添加剂组成）在成型设备中，受一定温度和压力的作用熔融塑化，然后通过模塑制成一定形状，冷却后在常温下能保持既定形状的材料制品。因此，适宜的材料组成、正确的成型加工方法和合理的成型机械及模具是制备性能良好的高分子材料及制品的三个关键因素，它们的关系如图 1-2 所示。

高分子材料通常指塑料、橡胶、化学纤维、涂料、黏合剂

等。它们是分子很大、分子量很高且具有多分散性的高分子化合物，目前以人工合成为主。塑料和橡胶制品的差别主要在于它们的玻璃化温度。前者的玻璃化温度高于室温，在室温下通常处于玻璃态，呈现塑性；后者的玻璃化温度低于室温，在室温下通常处于高弹态，呈现弹性。

塑料的分类方法很多。如可按聚合方法分为加聚物、缩聚物、逐步加成物；按化学结构和是否具有多次重复加工性，可以分为热塑性塑料和热固性塑料，如图 1-3 所示。

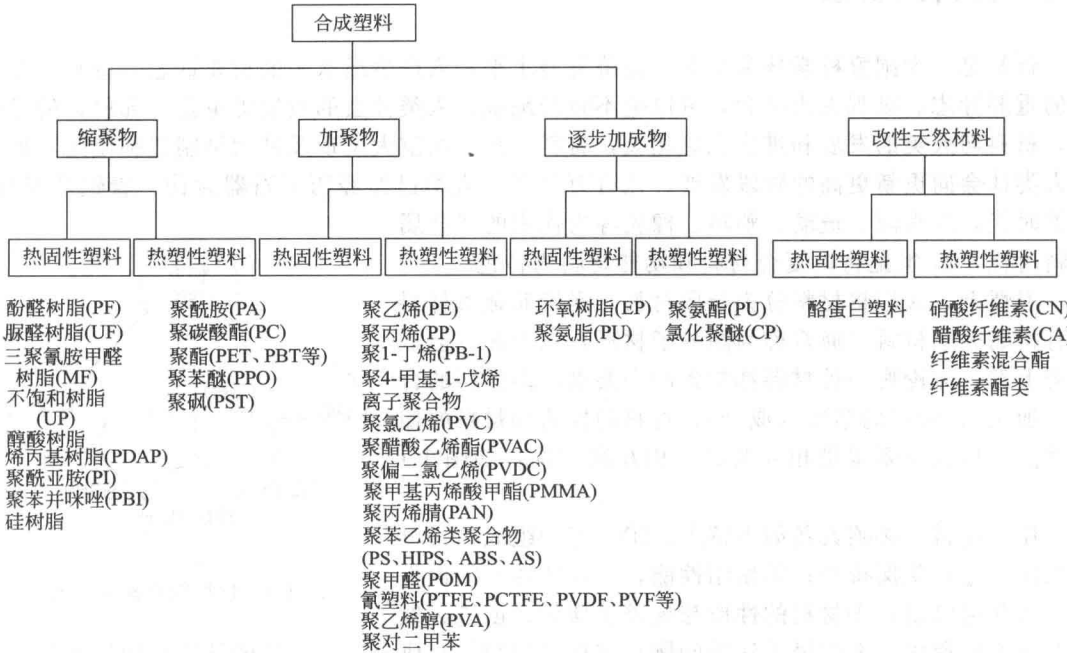


图 1-3 按生产方法、反应和结构对塑料的分类

必须指出，热塑性塑料加工成型中产生的边角料、次品经过一定的处理后，可返回掺入原料中重复使用，其废弃物也可回收再利用。而热固性塑料没有反复加工性，不能重复熔融塑化，最多粉碎后做填料，其区别见表 1-1。

表 1-1 热塑性塑料和热固性塑料的区别

项 目	热塑性塑料	热固性塑料
加工特性	受热软化、熔融、塑制成一定形状，冷却后固化定型	未成型前受热软化，熔融可塑制成一定形状，在热或固化剂作用下，一次硬化定型
重复加工性	再次受热，仍可软化、熔融，反复多次加工	受热不熔融，达到一定温度分解破坏，不能反复加工
溶剂中情况	可溶	不溶
化学结构	线形高分子	由线形分子变为体形分子
举例	PE、PP、PVC、ABS、PMMA、PA、PC、POM、PET、PBT 等等	PF、UF、MF、EP、UP 等等

按用途和性能，又可将塑料分为通用塑料和工程塑料。工程塑料是指拉伸强度大于 50MPa、冲击强度大于 6kJ/m²，长期耐热温度超过 100℃的、刚性好、蠕变小、自润滑、电绝缘、耐腐蚀性强的、可替代金属用作结构件的塑料（见表 1-2）。但这种分类并不十分严格，随着通用塑料工程化（亦称高性能化）技术的进展，通过改性或合金化的通用塑料，

已可在某些应用领域替代工程塑料。

表 1-2 通用塑料和工程塑料

分类	举 例
通用塑料	PE(HDPE、LDPE、LLDPE)、PP、PVC、PS、PMMA、PF、UF、MF、EP、UP、PU
工程塑料	PA、PET、PBT、POM、PC、PPO、ABS、PSF、PTFE、PCTFE、PI、CP

1.3 高分子材料的热-机械曲线和转变

1.3.1 热-机械曲线

塑料材料随温度的变化要发生形状及尺寸的改变（称为形变），形变-温度曲线称为高分子材料的热-机械曲线，如图 1-4 所示。

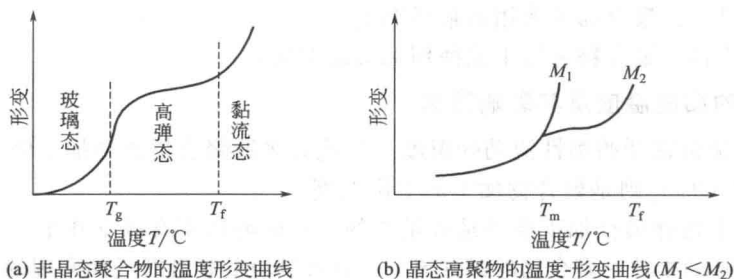


图 1-4 高分子材料的热-机械曲线

1.3.2 三个状态与两个转变

在图 1-4(a) 中，出现以下三个状态和两个转变。

(1) 玻璃态 当温度很低时 ($T < T_g$)，此时聚合物分子运动能量很低，不足以克服分子链单键内旋转所需克服的位垒。整个分子链和链段运动的松弛时间非常大，难以在有限的时间内察觉，处于“冻结”状态，只有小运动单元（链节、侧基等）才能运动，聚合物呈现玻璃态。在外力作用下，聚合物形变很小，形变与外力大小成正比，外力除去，形变立即回复，符合虎克定律，呈现理想固体的虎克弹性，又称普弹性。此时聚合物的力学性能表现得与玻璃相似，故称这种力学状态为玻璃态。

(2) 高弹态 随着温度的升高，分子热运动能量逐渐增加，当到达某一温度时，分子的热运动能足以克服内旋转的势垒，可进行链段运动。它可以绕主链中单键内旋转而不断地改变构象，但是整个分子链仍处于被“冻结”的状态。这样在宏观上表现为受力时形变很大 (100%~1000%)，去掉力后可回复，模量很低，只有 $10^5 \sim 10^7$ Pa。该形变与时间有关，具有松弛特性，表现为可逆高弹形变，这种具有高弹性的力学状态称为高弹态。高弹态是高聚物特有的力学状态，高弹形变实质就是分子链伸直和卷曲过程的宏观表现。

(3) 黏流态 当温度继续升高，由于链段的剧烈运动，整个大分子重心发生相对位移（即大分子与大分子之间产生了相对滑移），这时高聚物在外力作用下，呈现黏性流动，这种流动形变是不可逆的，这种具有黏性（或塑性）的力学状态称为黏流态。

由玻璃态向高弹态的转变称为玻璃化转变，其转变温度称为玻璃化温度 T_g ，由高弹态向黏流态的转变称为黏流转变，其转变温度称为黏流温度 T_f 。

由图 1-4(b) 中可看出，当结晶性高聚物处于晶态时，结晶相所承受的应力远大于非晶

相，它的温度形变曲线在温度到达其非晶部分的 T_g 时不出现明显的转折。只有升至 T_m (熔点) 时，由于晶格被破坏了，晶区熔融了，高分子运动加剧，进入了黏流态，见图 1-4 中的曲线 M_1 。如其分子量很大，导致了 $T_f > T_m$ ，则晶区熔融后，聚合物仍未呈现黏流，链段却随外力而伸展（卷曲）出现高弹态，直至温度升到了 T_f 以上，方可呈现黏流态，如图 1-4 中的曲线 M_2 。后一种情况对成型加工是很不利的，因高温进入高弹态，加工很难进行，再升温又可能导致分解，所以结晶聚合物分子量应控制的低些，只要满足机械强度即可。

1.3.3 几个特征温度与成型及使用的关系

聚合物的三种聚集态分别为玻璃态、高弹态、黏流态。

玻璃态（结晶聚合物为结晶态）： $T \leq T_g$ (T_m)，大多数塑料的使用区域。

高弹态： $T_g \leq T \leq T_f$ ，橡胶使用区域。

黏流态： $T > T_f$ ，大多数塑料的加工成型区域。

脆化温度 (T_b)：聚合物可使用的最低温度。

分解温度 (T_d)：聚合物可加工或使用的最高温度。

1.3.4 聚合物的黏流温度及其影响因素

黏流温度是聚合物开始黏性流动的温度，是绝大多数聚合物成型加工的下限温度，而聚合物的分解温度 (T_d) 则是聚合物加工的上限温度。

黏流温度对于选择最佳加工条件是很重要的，其影响因素有以下几个。

(1) 高分子链的柔性 聚合物的黏性流动是通过链段的相继跃迁而实现的，这种运动形式类似于蚯蚓的蠕动，因此，有利于聚合物链段的运动，也有利于整个高分子链的运动。高分子链柔性好，链的单键内旋转容易进行，运动单元链段短，流动活化能低，因而，聚合物在较低的温度就能实现黏性流动。反之，若高分子链是刚性的，只有在高温下才能实现黏性流动。例如，PC、PBT、PEEK 等分子的刚性较大，黏流温度比 PE、PP 和 PS 等要高得多。

(2) 高分子的极性 高分子的极性愈大，分子间的相互作用力也愈大，则需要较高的温度下以提高分子运动的热能才能克服分子间的相互作用而产生黏性流动。所以极性聚合物的黏流温度较非极性聚合物的高。例如，PVC 的黏流温度为 $165 \sim 190^\circ\text{C}$ ，而 PE 的黏流温度为 $110 \sim 130^\circ\text{C}$ 。PVC 的黏流温度已经超过它的分解温度，因此在加工时常加入增塑剂降低黏流温度或加入稳定剂来抑制它的分解。

(3) 分子量 分子量愈大，高分子链愈长，整个分子链相对滑动时的内摩擦阻力就愈大。并且整个分子链本身的热运动阻碍着整个分子链在外力作用下的定向运动。所以，分子量愈大，整个分子链的相互移动就愈困难，聚合物需在更高的温度下才能发生黏性流动，即黏流温度愈高。从成型加工角度来看，提高黏流温度就是提高成型加工温度，这对聚合物加工是不利的。因此，在不影响制品质量要求的前提下，适当降低分子量是必要的。还应着重指出，由于聚合物分子量的多分散性，实际上非晶态聚合物并没有明晰的黏流温度，而往往是一个比较宽的区域，在这个温度区域内均易流动，可以进行加工。因此分子量分布宽的聚合物容易加工。

(4) 外力大小和外力作用时间 外力越大，则能更多地抵消高分子链的热运动，提高高分子链沿外力方向的移动能力，使分子链之间的重心有效地发生相对移动，因此使聚合物在较低的温度下即能发生黏性流动。了解外力大小对黏流温度的影响，对于选择成型压力是很有意义的。例如聚砜、聚碳酸酯等比较刚性的分子，它们的黏流温度较高，通常采用较大的注射压力来降低黏流温度，便于成型。但是外力也不能过分增大，否则会影响制品的质量。

延长外力作用时间，有助于高分子链沿外力方向的移动，相当于降低聚合物的黏流温度。

1.4 聚合物的加工性

1.4.1 聚合物加工流程

为什么聚合物的发展如此之快？用量如此巨大？一个重要的因素就是聚合物的易加工性。相比钢铁、水泥等材料的加工来讲，聚合物的加工要容易得多，而且耗能少，批量大，可加工成各种形状、精密部件，总体来讲，聚合物的加工成本最低。

塑料的成型加工通常是使固体状态（粉状或粒状）、糊状或溶液状态的高分子化合物熔融或变形，经过模具形成所需的形状，并保持其已经取得的形状，最终得到制品的工艺流程，其流程见图 1-5。

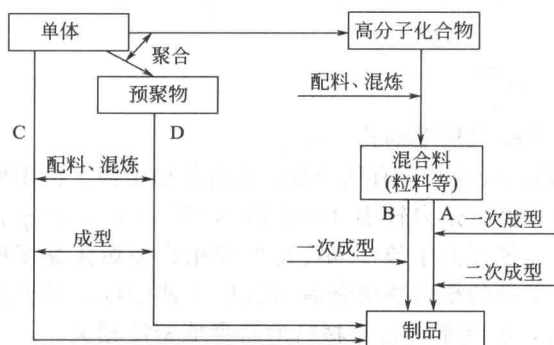


图 1-5 塑料的成型加工过程

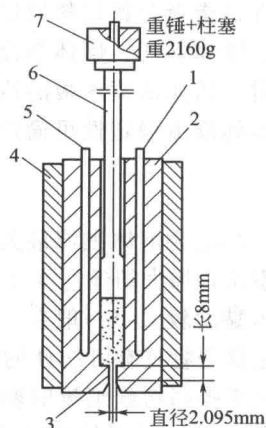


图 1-6 熔融指数（熔体流动速率）测定仪结构

1—热电偶；2—料筒；3—出料孔；4—保温层；

5—加热器；6—柱塞；7—重锤

在图 1-5 中，流程 A 和 B 采用粒料等混合料经一次加工或一次、二次加工并用生产制品，这两种流程占制品生产的 90% 以上。流程 C 和 D 是以单体或预聚物生产制品的特种成型方法，如反应挤出（REX）、反应注射（RIM）、单体浇铸（MC）等。

对一个特定的塑料来说，其成型加工性能是极为重要的特性。高分子化合物在成型加工过程中所表现出来的性质和行为主要是由其本身决定的。所谓成型加工性能是指可挤压性、可模塑性、可纺性和可延展性等。

1.4.2 聚合物的可挤压性

聚合物的可挤压性是指聚合物通过挤压作用形变时获得形状和保持形状的能力。熔体流动速率（MI，熔融指数）的测定是判断聚烯烃等多数聚合物可挤压性的一种简单、实用的方法，如图 1-6 所示。

1.4.3 聚合物的可模塑性

聚合物的可模塑性是指材料在温度和压力作用下形变并在模具中成型的能力。除了测定聚合物的流变性能之外，判断聚合物可模塑性的最常用的方法就是螺旋流动试验，如图 1-7 所示，可模塑的最佳区域如图 1-8 所示。

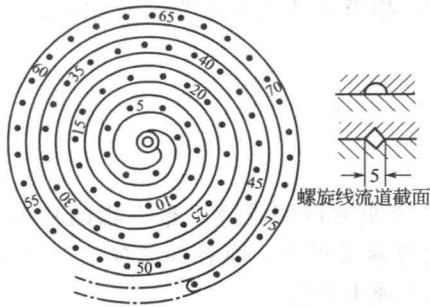


图 1-7 螺旋流动试验模具

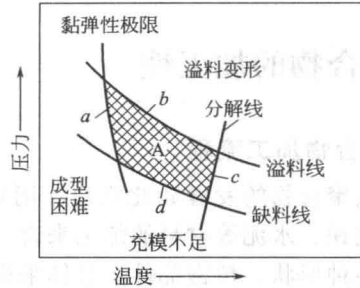


图 1-8 可模塑的最佳区域

A—成型区域；a—表面不良线；b—溢料线；c—分解线；d—缺料线

1.4.4 聚合物的可纺性

可纺性是指聚合物材料通过加工形成连续的细的固态纤维的能力。它主要取决于塑料的流变性质、熔体黏度、熔体强度等。首先要满足熔体从喷丝板毛细孔流出后能形成稳定细流，这通常与熔体从喷丝板的流出速度 v 、熔体黏度 η 和表面张力 γ_p 等有关，在很多情况下，形成熔体细流稳定性可简单表示为：

$$\frac{L_{\max}}{d} = 36 \frac{v\eta}{\gamma_p}$$

式中， L_{\max} 为熔体细流最大稳定长度； d 为喷丝板毛细孔直径。

可以看出，增大纺丝速度（相应于熔体细流直径减小）有利于提高细流的稳定性。由于聚合物的熔体黏度较大（一般在 $10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 左右），表面张力较小（一般约 0.025 N/m ），故 η/γ_p 很大，这是聚合物具有可纺性的重要条件。纺丝过程由于拉伸和冷却的作用都使熔体黏度增大，也有利于提高纺丝细流的稳定性。具有可纺性的聚合物必须具有高的熔体强度，对于大多数聚合物，熔体强度随熔体黏度增大而增大，但其本质是与材料的凝聚能密度相关。

1.4.5 聚合物的可延性

可延性是指无定形或半结晶固体聚合物在一个或两个方向上受到压延或拉伸时变形的能力。聚合物材料的可延性可在小型拉伸试验机上进行，其拉伸曲线如图 1-9 所示。

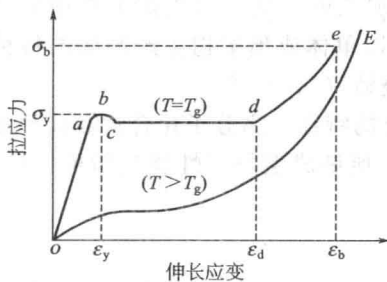


图 1-9 聚合物拉伸时典型的应力-应变

线形聚合物的可延性来自于大分子的长链结构及其柔性。当塑料材料在 $T_g \sim T_m$ (T_f) 温度区间受到大于屈服强度的压力作用时，就产生宏观的塑性延伸形变，在形变过程中，在拉伸的同时变细、变薄或变窄。如图 1-9 所示，直线 oa 段说明材料初期的形变为普弹形变，杨氏模量高，延伸形变值很小。 ab 处的弯曲说明材料抵抗形变能力开始下降，形变加大，由普弹形变开始转为高弹形变。 b 称为屈服点，对应于 b 点的应力称为屈服应力或屈服强度，从 b 点开始，形变迅速加大，形变的性质也由弹性形变转变为

以大分子链的解缠结和滑移为主的塑性形变，并出现“细颈”现象，就是材料的截面形状突然变细，这是一个很短的过程（ b 点到 c 点），是由于材料在外力作用下将外力转换为热能，从而使材料温度升高，致使形变突然加速，出现“细颈”。在“细颈”前材料是未拉伸的，而在“细颈”后材料是拉伸的（ cd 段），因此使材料的强度升高，最后断裂（ e 点），此时的应力称为断裂应力或断裂强度，对应的应变称为断裂伸长率。

1.5 成型方法与温度的对应关系

塑料的成型方法与温度的对应关系见图 1-10。

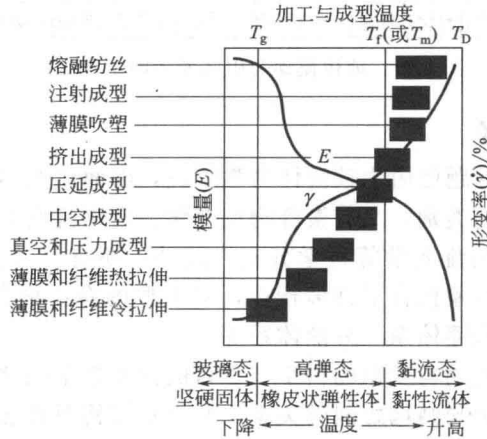


图 1-10 塑料成型方法与温度的对应关系

图 1-10 中，熔融纺丝、注射成型、薄膜吹塑、挤出成型、压延成型称为塑料的一次成型，即通过这些成型方法可一次性地制备出最终塑料制品；而塑料的中空成型、真空和压力成型、薄膜和纤维的热拉伸和冷拉伸均称为塑料的二次成型，即在一次成型出来的半成品基础上再次成型加工出最终制品。

聚合物（特别是塑料）的加工性好坏（难易）表征的方法就是流变学。

1.6 聚合物加工的流变学基础

1.6.1 流变学的定义

什么是流变学？流变学是研究物质（材料）的流动与变形的科学。也就是研究材料的流动和变形与造成材料流变的各种因素之间的关系的一门学科。它是介于力学、化学和工程学之间的边缘学科。

很久以来，流动与变形是属于两个范畴的概念。流动是液体材料的属性，而变形是固体材料的属性。液体流动时，表现出黏性行为，产生永久变形，形变不可恢复并耗散掉部分能量；而固体变形时表现出弹性行为，其产生的弹性形变在外力撤销时能够恢复，且产生形变时储存能量，形变恢复时还原能量，材料具有弹性记忆效应。通常液体流动时遵从牛顿流动定律，称为牛顿流体；固体变形时遵从胡克定律，称为胡克弹性体。

牛顿流体和胡克弹性体是两类性质被简化的抽象物体，实际材料往往表现出远为复杂的力学性质，如沥青、黏土、石油、油墨、血浆、食品、泥石流、橡胶、塑料等，它们既能流动，又能变形；既有黏性，又有弹性；变形中会发生黏性损耗，流动时又有弹性记忆效应，黏、弹性结合，流、变性并存。对于这类材料仅用牛顿流体定律或胡克弹性定律已无法全面描述其复杂的力学响应规律，必须发展一门新学科——流变学对其进行研究。由此可见，流变学是人类对自然界深化研究和认识的产物。

图 1-11 的对比可以看出，所谓“流变性”实质就是“固-液两相性”共存，是一种“黏

弹性”表现，但这种黏弹性在大多数情况下不是简单的线性黏弹性，而是复杂的非线性黏弹性。

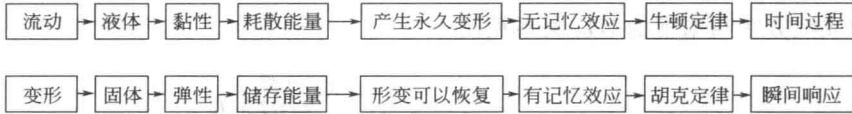


图 1-11 液体流动与固体变形的特性对比

1.6.2 流变学研究的对象

由于牛顿流体与变形问题已由牛顿流体力学解决，因而流变学的研究对象就是非牛顿流体。根据非牛顿流体的不同类别，又有聚物流变学、生物流变学、食品流变学、悬浮液流变学、润滑剂流变学、石油流变学等科学分支。此外，还有与社会学交叉的心理流变学等。所以，流变学研究的对象包含了许多行业，最主要的有：聚合物（高分子）、食品、石油、医药、油墨、涂料、悬浮体系、分散体系等。

流变学作为研究物质流动与变形的科学，其目的并不是单纯地看重力学行为，而是着重于物质（材料）的力学行为与结构之间的关系，并揭示结构对性能的影响，为实现分子设计提供重要的理论和实践依据。因此，流变学本构方程是流变学的基础，因为本构方程反映了物质（材料）的结构实质及其个性。

在流变学发展过程中，美国物理化学家宾汉（E. C. Bingham）教授做出了划时代的贡献。他不仅发现了一类所谓的“Bingham 流体”（如润滑油、乳油、泥浆等）的流动规律，而且把 20 世纪以前积累下来的有关流变学的零碎知识进行了系统归纳，并正式命名为“流变学（Rheology）”。Bingham 于 1928 年根据古希腊哲学家赫纳科尼特（Heraclitus）的名言：“万物皆流（Everything flows）”，倡议成立“流变学会”，并创刊了《流变学杂志》（J. of Rheology），从此以后，流变学逐渐为美、英、俄、法、德等国所承认，也就意味着现代流变学的诞生。

1.6.3 高分子液体流变学脉络图

高分子液体（熔体和溶液）流动时表现典型的黏弹性行为，但这种黏弹性不是普通牛顿流体和胡克弹性体的简单加和，而属于非线性黏弹性，非常复杂，其脉络如图 1-12 所示。

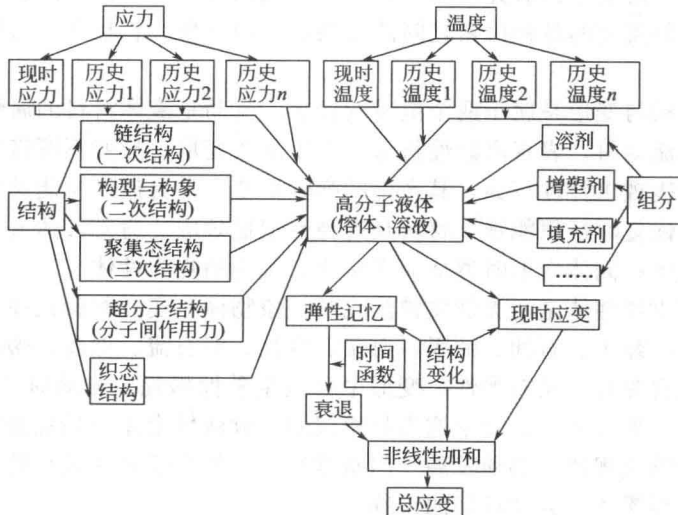


图 1-12 高分子液体流变学脉络

从图 1-12 可以看出, 高分子液体的流变学非常复杂, 经典理论显得苍白无力, 但是却给高分子流变学带来了十分有趣和丰富多彩的研究课题以及广阔的发展空间。

1.7 聚合物熔体流动现象及特点

1.7.1 高黏度和剪切变稀

一般低分子液体的黏度较小, 温度确定后黏度基本不随流动状态发生变化, 如室温下, 水的黏度约为 $10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 。 $1 \text{ Pa} \cdot \text{s} = 10 \text{ P}$ (泊), 所以室温下水的黏度为 1 cP (厘泊)。而非牛顿液体如高分子液体的黏度绝对值一般很高, 如表 1-3 所示。

表 1-3 部分典型高分子材料的熔体黏度 (零剪切黏度) 参考值

高聚物	温度/℃	M_w	$\eta_0 / \text{Pa} \cdot \text{s}$	高聚物	温度/℃	M_w	$\eta_0 / \text{Pa} \cdot \text{s}$
高密度聚乙烯	190	10^5	2×10^4	聚丁二烯	100	2×10^5	4×10^4
低密度聚乙烯	170	10^5	3×10^2	聚异戊二烯	100	2×10^5	10^4
聚丙烯	220	3×10^5	3×10^3	聚氧乙烯	70	3×10^4	3×10^2
聚异丁烯	100	10^5	10^4	聚对苯二甲酸乙二酯	270	3×10^4	3×10^2
聚苯乙烯	220	2.5×10^5	5×10^3	聚酰胺 6	270	3×10^4	10^2
聚氯乙烯	190	4×10^4	4×10^4	聚碳酸酯	300	3×10^4	10^3
聚乙酸乙烯酯	200	10^5	2×10^2	聚二甲基硅氧烷	300	3×10^5	2×10^3
聚甲基丙烯酸甲酯	200	10^5	5×10^4				

由表 1-3 可看出, 多数高分子熔体的黏度其绝对值均在 $10^2 \sim 10^4 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 范围内, 为水的黏度的 $10^5 \sim 10^7$ 倍, 可见其熔体黏度之大。

另外对大多数高分子液体而言, 即使温度不发生变化, 黏度也会随剪切速率 (或剪切应力) 的增大而下降, 呈现典型的“剪切变稀”行为。

如图 1-13 所示, 一对短管和一对长管中装有两种静止黏度相等的液体, 一种为牛顿型液体 (记为 N), 如甘油的水溶液, 一种为高分子溶液 (记为 P), 如聚丙烯酰胺的水溶液。每对管中液面的初始高度相同。打开底部阀门, 令其从短管中流出, 由于两种液体黏度相等, 可以看到两管液体几乎同时流尽。而令其从长管中流出时, 发现装有高分子液体的管中液体流动速度逐渐变快, P 管中的液体首先流尽, 这是因为高分子液体在重力作用下流动速度逐渐加快, 产生了剪切速率和剪切应力, 在其作用下, 高分子液体受到切变作用而黏度变小, 这就是“剪切变稀”现象。

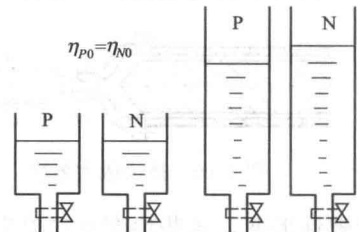


图 1-13 剪切作用引起高分子液体剪切变稀的现象

“剪切变稀”效应是高分子液体最典型的非牛顿流动性质, 对高分子材料加工制造具有极为重要的实际意义。在 高分子材料成型加工时, 随着成型工艺方法的变化及剪切应力或剪切速率 (转速或线速度) 的不同, 材料黏度往往发生 1~3 个数量级的变化, 是加工工艺中十分需要关注的问题。千万不要将材料的静止黏度与加工中的流动黏度混为一谈。流动时黏度降低使高分子材料更容易充模成型, 节省能耗; 同时黏度的变化还伴随着熔体内分子取向和弹性的发展, 这也最终影响产品的外观和内在质量。

也有一些高分子液体, 如高浓度的聚氯乙烯溶胶, 在流动过程中出现黏度随剪切速率的增大而增大的现象, 这称为“剪切变稠”效应。